



SN09/321,061

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月18日

出願番号

Application Number:

特願2000-217118

出願人

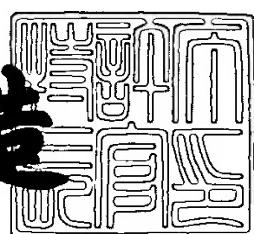
Applicant(s):

リンテック株式会社

2001年 4月20日

特 実長官
Com. sioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3033745

【書類名】 特許願
【整理番号】 20001088
【提出日】 平成12年 7月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D133/06
B32B 27/00
G02F 1/1335

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社
研究所内

【氏名】 鈴木 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社
研究所内

【氏名】 佐藤 健司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社
研究所内

【氏名】 今 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社
研究所内

【氏名】 杉崎 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000102980

【住所又は居所】 東京都板橋区本町23番23号

【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075351

【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046983

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717884

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粘着剤組成物及びそれを用いた粘着性光学部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と、(B) 架橋剤と、(C) ラジカル捕捉剤を含むことを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】

(A') 重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と重量平均分子量1000～10000の(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの重量比100：5～100：100の混合物と、(B) 架橋剤と、(C) ラジカル捕捉剤を含むことを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項3】

さらに(D) 二次酸化防止剤を含む請求項1又は2記載の粘着剤組成物。

【請求項4】

(D) 成分の二次酸化防止剤を、(C) 成分に対し0.1～10倍重量の割合で含む請求項3記載の粘着剤組成物。

【請求項5】

(C) 成分のラジカル捕捉剤が、酸化防止剤、アミン系光安定剤及び重合禁止剤の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし4のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項6】

光学部材用として用いられる請求項1ないし5のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項7】

光学部材の少なくとも片面に、請求項1ないし6のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着性光学部材。

【請求項8】

光学部材が偏光板又は位相差板である請求項7記載の粘着性光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘着剤組成物及びそれを用いた粘着性光学部材に関する。さらに詳しくは、本発明は、可塑剤を加えなくとも良好な応力緩和性を付与し得る上、易加水分解性の材料（基材や被着体など）に適用した場合、加水分解による劣化を抑制することができ、かつ粘着剤自体の劣化も抑制され、品質の良好な粘着性光学部材を与える粘着剤組成物、及びこの粘着剤組成物層を有する偏光板や位相差板などの粘着性光学部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、粘着剤としては、アクリル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ゴム系、シリコーン系粘着剤などがあるが、一般にアクリル系粘着剤がよく用いられている。このアクリル系粘着剤は、通常（メタ）アクリル酸エステル系共重合体と架橋剤を含むものである。上記（メタ）アクリル酸エステル系共重合体としては、例えば（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸デシルなどの（メタ）アクリル酸エステル系单量体と、架橋点を形成するための官能性单量体、具体的には（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基を含む官能性单量体や、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含む官能性单量体などとの共重合体が用いられる。

しかしながら、このようなアクリル系粘着剤においては、易加水分解性材料、例えばセルロースアセテート系フィルムなどに適用した場合、該アクリル系粘着剤における（メタ）アクリル酸エステル系共重体に含まれているカルボキシル基の作用により、材料が加水分解されやすく、特に高温・高温の環境下では、該材料の加水分解による劣化が著しいという問題が生じる。

ところで、光学部品の中には、その表面に偏光板を貼付して使用するものがあり、その代表例として、液晶表示装置（LCD）の液晶セルが知られている。こ

の液晶セルは、一般に配向層を形成した2枚の透明電極基板を、その配向層を内側にして、スペーサにより所定の間隙になるように配置し、その周辺をシールして該間隙に液晶材料を挟持させると共に、上記2枚の透明電極基板の外側表面に、それぞれ粘着剤層を介して偏光板が配設された構造を有している。

図1は、上記偏光板の1例の構成を示す斜視図である。この図で示されるよう に、該偏光板10は、一般的には、ポリビニルアルコール系偏光子1の両面に、トリアセチルセルロース(TAC)フィルムI2及びII2'を貼り合わせた3層構造の基材を有しており、そして、その片面には液晶セルなどの光学部品に貼着するための粘着剤層3が形成され、さらに、この粘着剤層3には、剥離シート4が貼着されている。また、この偏光板の該粘着剤層3と反対側の面には、通常表面保護フィルム5が設けられている。

このような偏光板を前記液晶セルに貼付する場合には、まず剥離シート4を剥がし、露出した粘着剤層3を介して液晶セルに貼付したのち、表面保護フィルム5を剥離する。

上記偏光板に設けられる粘着剤層には、一般にアクリル系粘着剤が常用されている。しかしながら、このアクリル系粘着剤は、前述のように、その中の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体に含まれるカルボキシル基の作用により、偏光板のTACフィルムの加水分解を促進させ、偏光板の劣化をもたらし、特に、高温・高温の環境下では、この劣化が著しい。

このような問題を解決するために、例えば、粘着剤に含まれるカルボキシル基の量を少なくする方法(特開昭59-111114号公報)、三級アミンを添加する方法(特開平4-254803号公報)などが提案されている。しかしながら、カルボキシル基を少なくする方法においては、粘着物性のバランスが悪くなるのを免れないという欠点があるし、一方、三級アミンを添加する方法においては、粘着剤中に含まれている架橋剤と各官能基との反応性制御が困難となって、粘着剤のポットライフが短くなり、作業工程が悪化するなどの問題がある。

他方、粘着剤層を介して液晶セルに貼付された偏光板は、上記のように三層構造を有し、その材料特性から寸法安定性に乏しく、特に高温又は高温高湿環境下では、収縮や膨潤による寸法変化が大きい。

しかしながら、該偏光板においては、粘着剤として、一般に強粘着性のものが用いられているため、偏光板の寸法変化に伴う浮きや剥がれなどは抑制し得るもの、該偏光板の寸法変化に伴う応力を、粘着剤層で吸収、緩和することができない。すなわち、図1において、表面側のTACフィルムII'は温度や熱により収縮や膨潤が起こりやすいが、TACフィルムI'は粘着剤層3を介して液晶セルに強固に貼付されており、しかも該粘着剤層が伸縮に対する追従性が悪いために、温度や熱により収縮や膨潤が起こりにくい。その結果、TACフィルムI'からTACフィルムII'に光が通過する際、直線的に進まなくなり、いわゆる光漏れ現象が起こるなど、好ましくない事態を招来する。

このような問題を解決するために、従来粘着剤に可塑剤を添加することで、適度に軟らかくし、応力緩和性を付与することが行われている。しかしながら、可塑剤を含む粘着剤においては、該可塑剤がブリードアウトしたり、あるいはそれにより偏光板を剥離した際に、被着体を汚染することがあるなどの問題が生じる。また、3官能性以上の多官能性の架橋剤を用いた粘着剤においては、架橋点を減少させることも行われている。しかしながら、この場合、保持力（被着体との密着性）が低下するのを免れず、経時により、偏光板の浮きや剥がれが発生しやすくなるなどの問題が生じる。

本発明者らは、このような問題を解決するために、可塑剤を添加しなくとも良好な応力緩和性を有する粘着剤組成物について研究を重ね、分子量が大きな(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と、分子量が小さな(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとを併用することにより、良好な応力緩和性を付与し得ることを見出した。しかし、この粘着剤組成物を偏光板などに適用した場合、偏光板のエッジ周囲とその内側とで、明度差が生じる場合があるなど、好ましくない事態を招来することも分かった。

さらに、アクリル系粘着剤においては、高温・高湿条件下では、わずかながら劣化が進行し、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の分子量が低下し、その結果、粘着剤の凝集力が不足して、基材（偏光板や位相差板など）と被着体（ガラス板やポリカーボネート板）間に浮きや剥がれが生じるという問題もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、可塑剤を加えなくとも良好な応力緩和性を付与し得る上、易加水分解性の材料（基材や被着体など）に適用した場合、加水分解による劣化を抑制することができ、かつ粘着剤自体の劣化も抑制され、品質の良好な粘着性光学部材を与える粘着剤組成物、及びこの粘着剤組成物層を有する偏光板や位相差板などの粘着性光学部材を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、好ましくは(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの混合物、架橋剤、ラジカル捕捉剤及び場合により二次酸化防止剤を含む粘着剤組成物により、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- (1) (A) 重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と、(B) 架橋剤と、(C) ラジカル捕捉剤を含むことを特徴とする粘着剤組成物、
- (2) (A') 重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と重量平均分子量1000～10000の(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの重量比100：5～100：100の混合物と、(B) 架橋剤と、(C) ラジカル捕捉剤を含むことを特徴とする粘着剤組成物、
- (3) さらに(D) 二次酸化防止剤を含む第1項又は第2項記載の粘着剤組成物、
- (4) (D) 成分の二次酸化防止剤を、(C) 成分に対し0.1～10倍重量の割合で含む第3項記載の粘着剤組成物、
- (5) (C) 成分のラジカル捕捉剤が、酸化防止剤、アミン系光安定剤及び重合禁止剤の中から選ばれる少なくとも1種である第1項ないし第4項のいずれかに記載の粘着剤組成物、

(6) 光学部材用として用いられる第1項ないし第5項のいずれかに記載の粘着剤組成物、

(7) 光学部材の少なくとも片面に、第1項ないし第6項のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着性光学部材、及び

(8) 光学部材が偏光板又は位相差板である第7項記載の粘着性光学部材、
を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の粘着剤組成物においては、(A) 成分として、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体単独、又は(A')成分として(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの混合物が用いられる。

上記(A)成分の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体としては、(B)成分の架橋剤によって架橋され得る架橋点を有するものが用いられる。このような架橋点を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体としては特に制限はなく、従来粘着剤の樹脂成分として慣用されている(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。

このような架橋点を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体としては、エステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルと、活性水素をもつ官能基を有する单量体と、所望により用いられる他の单量体との共重合体を好ましく挙げることができる。

【0006】

ここで、エステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方活性水素をもつ官能基を有する单量体の例としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアクリルアミド類；(メタ)アクリル酸モノメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸モノエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸モノメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸モノエチルアミノプロピルなどの(メタ)アクリル酸モノアルキルアミノアルキル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸などが挙げられる。これらの单量体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、所望により用いられる他の单量体の例としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；塩化ビニル、ビニリデンクロリドなどのハロゲン化オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系单量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジェン系单量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル系单量体；N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどのN,N-ジアルキル置換アクリルアミド類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の粘着剤組成物において、(A)成分として用いられる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、その共重合形態については特に制限はなく、ランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれであってもよい。また、分子量は、重量平均分子量で50万～250万の範囲で選定される。この重量平均分子量が50万未満では被着体との密着性や接着耐久性が不十分となるおそれがあるし、250万を超えると基材の伸縮に対する追従性が低下する原因となる。密着性、接着耐久性及び追従性などを考慮すると、この重量平均分子量は、80万～180万

のものが好ましく、特に120万～160万のものが好ましい。

【0007】

なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定したポリスチレン換算の値である。

本発明においては、この(A)成分の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の粘着剤組成物においては、応力緩和性を付与する目的で、(A')成分として、前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの混合物を用いることができる。

上記(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとしては、エステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステルの中から1種を選び単独重合させたものであってもよいし、2種以上を選び共重合させたものであってもよく、あるいは上記(メタ)アクリル酸エステルの中から選ばれる1種又は2種以上と他の单量体とを共重合させたものであってもよい。

上記のエステル部分のアルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸エステル、及び他の单量体としては、前記(A)成分の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の説明において、それぞれ例示した化合物と同じものを挙げることができる。

この(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーの重量平均分子量は、1000～10000の範囲で選定される。この重量平均分子量が1000未満では、粘着剤組成物において、該オリゴマーがブリードアウトし、該粘着剤組成物を介して被着体に貼付した基材を剥離した際に、被着体を汚染するおそれがある。また、重量平均分子量が10000を超えると基材の伸縮に対する粘着剤組成物の追従性(応力緩和性)が低下するおそれがある。被着体の汚染及び基材の伸縮に対する追従性などを考慮すると、この(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーの好ましい重量平均分子量は、3000～10000の範囲である。

さらに、この(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーの重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)比、すなわち分子量分布は2.0以下が好ましい。この M_w/M_n 比が2.0を超えると、該オリゴマー中に分子量の低すぎるものが

含まれるおそれがあり、粘着剤組成物において、該オリゴマーがブリードアウトし、該粘着剤組成物を介して被着体に貼付した基材を剥離した際に、被着体を汚染する原因となる。より好ましいM_w/M_n比は1.7以下である。

【0008】

なお、上記重量平均分子量及び数平均分子量は、GPC法により測定したポリスチレン換算の値である。

本発明においては、この(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の粘着剤組成物においては、この(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーは、前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体100重量部に対し、5~100重量部の割合で用いられる。このオリゴマーの量が5重量部未満では基材の伸縮に対する粘着剤組成物の追従性(応力緩和性)が不十分になるし、100重量部を超えると被着体に対する密着性が低下する。基材の伸縮に対する追従性及び被着体に対する密着性などを考慮すると、このオリゴマーの好ましい使用量は10~70重量部の範囲であり、特に15~50重量部の範囲が好ましい。

本発明の粘着剤組成物における(B)成分の架橋剤としては特に制限はなく、従来アクリル系粘着剤において架橋剤として慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロールポリマーなどが挙げられるが、本発明においては、ポリイソシアネート化合物が好ましく用いられる。

ここで、ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネートなど、及びそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物との反応物であるアグクト体などを挙げることができる。

【0009】

本発明においては、この（B）成分の架橋剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その使用量は、架橋剤の種類にもよるが、前記（A）成分の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体又は（A'）成分中の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体100重量部に対し、通常0.001～50重量部、好ましくは、0.01～10重量部の範囲で選定される。

本発明の粘着剤組成物においては、（C）成分として、ラジカル捕捉剤が用いられる。

このラジカル捕捉剤とは、熱、光、重金属などにより発生したラジカルを捕捉し、連鎖開始を阻害すると共に、ラジカル連鎖を禁示する作用を有する化合物を指し、このようなラジカル捕捉剤を含有させることで、本発明の粘着剤組成物は下記の効果を奏する。

（1）易加水分解性材料、例えばアセチルセルロース系フィルムやポリカーボネート材料などに適用した場合、その加水分解を抑制する。

（2）粘着剤自体の劣化が抑制され、本発明の粘着剤組成物を用いた光学部材を高温・高温下に放置しても、浮きや剥がれなどが発生しにくい。

（3）応力緩和を付与するために、高分子量の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体と低分子量の（メタ）アクリル酸エステル系オリゴマーを併用しても、この粘着剤組成物を適用した偏光板などにおいて、明度差の発生が抑制される。

このようなラジカル捕捉剤としては、本発明においては、酸化防止剤、アミン系光安定剤及び重合禁止剤を好ましく用いることができる。

【0010】

上記酸化防止剤としては、フェノール系のものが好ましく、このフェノール系酸化防止剤の具体例としては、单環フェノール化合物として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシリ-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシリ-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフ

エノール、2-*t*-ブチル-4-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、DL- α -トコフェロール、ステアリル β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどを、2環フェノール化合物として、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、3,6-ジオキサオクタメチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などを、3環フェノール化合物として、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-*t*-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどを、4環フェノール化合物として、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどを、リン含有フェノール化合物として、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸

エチル) ニッケルなどを挙げることができる。

【0011】

アミン系光安定剤の具体例としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ペピリジル)-2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックスト2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックスト1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル]-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト[1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル]-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ポリ[6-N-モルホリル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミド]、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジブロモエタンとの縮合物、[N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]プロピオンアミドなどを挙げることができる。

【0012】

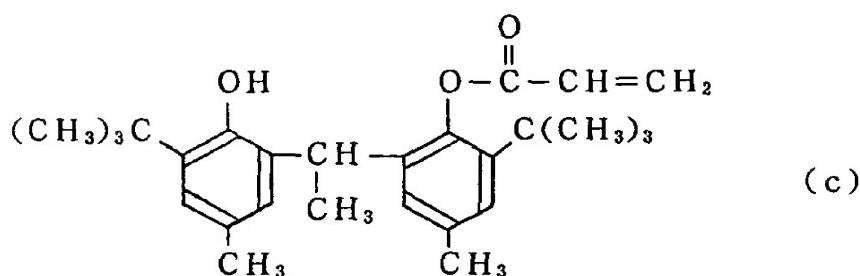
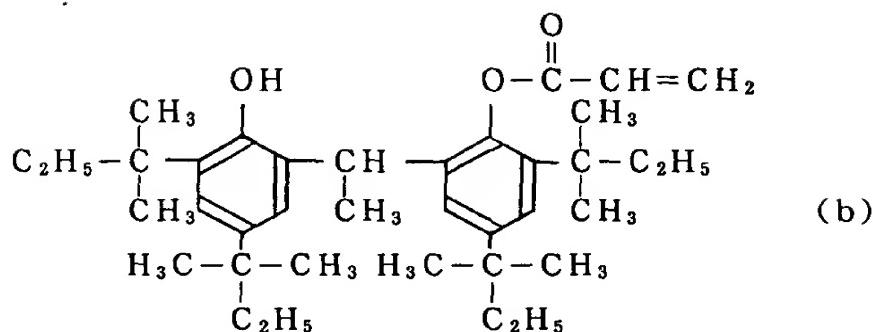
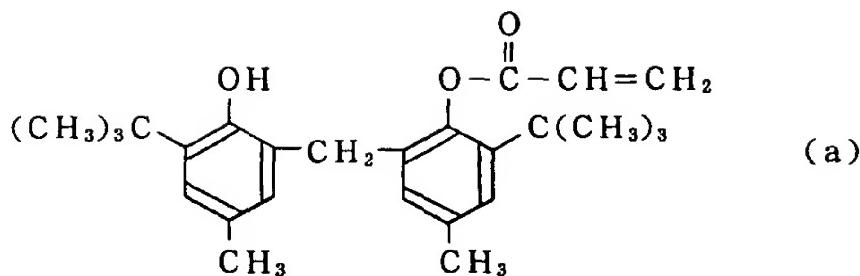
一方、重合禁止剤は、ラジカル重合における重合禁止剤として、通常用いられているものであり、その具体例としては、ハイドロキノン、p-メトキノン、t-ブチルハイドロキノン、t-ブチルカテコールなどの二価フェノール系重合禁止剤、あるいはフェノチアジンなどを挙げることができる。

本発明においては、この(C)成分のラジカル捕捉剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その使用量は、前記(A)成分又は(A')成分100重量部に対して、通常0.01~10重量部の範囲で選定される。この量が0.01重量部未満ではその配合効果が十分に発揮されず、本発明の目的が達せられないおそれがあるし、10重量部を超えるとその量の割には効果の向上があまり認められず、むしろ経済的に不利となる上、粘着物性に悪影響を与える原因となる。配合効果、粘着物性及び経済性などを考慮すると、このラジカル捕捉剤の使用量は、0.05~5重量部の範囲が好ましく、特に0.1~2重量部の範囲が好適である。

なお、この(C)成分のラジカル捕捉剤として、酸化防止剤を用いる場合、重合性酸化防止剤を用いて、前記(A)成分、又は(A')成分のうちの(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を製造する際に、共重合させて、該重合性酸化防止剤単位を共重合体中に含有させてもよい。この場合、該重合性酸化防止剤単位の含有量は、(A)成分又は(A')成分の全量100重量部に対し、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、より好ましくは0.1~2重量部になるように選定される。このように、共重合体中に重合性酸化防止剤単位を含ませることにより、酸化防止剤成分が揮散しにくく、耐久性の良好な粘着剤組成物となる。

このような重合性酸化防止剤としては、例えば下記の構造を有する化合物(a)、(b)及び(c)を挙げることができる。

【化1】



化合物(a)は「スミライザーGM」〔住友化学工業(株)製〕として、また化合物(b)は「スミライザーGS」〔住友化学工業(株)製〕として上市されている。本発明の粘着剤組成物においては、前記(C)成分のラジカル捕捉剤と共に、(D)成分として二次酸化防止剤を併用することができる。これは、ラジカル捕捉剤を単独で使用する場合、ラジカル捕捉剤自体が着色するおそれがあるので、この着色を抑制するために、二次酸化防止剤を用いるものである。

この二次酸化防止剤としては、例えばリン系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤を挙げることができる。

【0013】

上記リン系酸化防止剤の具体例としては、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ブキシエチル)ホスファイト、テトラトリデシル-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)-ジホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイト(ただし、アルキルは炭素数12~15程度)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-t-ブチルフェノール)-ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ビフェニル)ホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)-ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)]-1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、ヘキサトリデシル-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-t-ブチルフェノール)]ホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト及びフェニルビスフェノール-A-ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0014】

一方、硫黄系酸化防止剤としては、ジアルキルチオジプロピオネート及びアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルを用いることが好ましい。ここで使用されるジアルキルチオジプロピオネートとしては、炭素数6～20のアルキル基を有するジアルキルチオジプロピオネートが好ましく、またアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルが好ましい。この場合に多価アルコールエステルを構成する多価アルコールの例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

このようなジアルキルチオジプロピオネートとしては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリストチオジプロピオネート及びジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げることができる。一方、アルキルチオプロピオン酸の多価アルコールエステルとしては、例えば、グリセリントリブチルチオプロピオネート、グリセリントリオクチルチオプロピオネート、グリセリントリラウリルチオプロピオネート、グリセリントリステアリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリブチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリオクチルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリラウリルチオプロピオネート、トリメチロールエタントリステアリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラブチルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラステアリルチオプロピオネートなどを挙げることができる。

【0015】

本発明においては、この二次酸化防止剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、またその使用量は、前記(C)成分のラジカル捕捉剤に対し、通常0.1～10倍重量の範囲で選定される。この量が0.1倍重量未満ではラジカル捕捉剤自体の着色を抑制する効果が十分に発揮されないおそれがあるし、10倍重量を超えるとその量の割には効果の向上は認められず、

むしろ経済的に不利となる上、粘着物性に悪影響を及ぼす原因となる。着色抑制効果、粘着物性及び経済性などを考慮すると、この二次酸化防止剤の使用量は、0.5～5倍重量の範囲が好ましく、特に1～2倍重量の範囲が好適である。

本発明の粘着剤組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、従来粘着剤組成物に使用されている公知の各種添加剤、例えば可塑剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。

上記各種添加剤のうち、特にシランカップリング剤を粘着剤組成物に添加すると、湿熱条件下における液晶セル（ガラス）に対する粘着性を向上させ、偏光板や位相差板の浮きや剥がれが生じにくくなる。このシランカップリング剤としては、分子内にアルコキシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、粘着剤成分との相溶性がよく、かつ光透過性を有するもの、例えば実質上透明なものが好適である。このようなシランカップリング剤としては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられ、その添加量は、粘着剤組成物100重量部に対し、0.001～10重量部の範囲が好ましく、特に0.005～5重量部の範囲が好ましい。

このような組成を有する本発明の粘着剤組成物は、易加水分解性材料に適用した場合、該材料の加水分解による劣化を抑制し、特に高温・高温の環境下における耐久性を向上させることができる。したがって、特に加水分解されやすいアセチルセルロース系フィルムなどに適用するのが好適である。

【0016】

本発明の粘着剤組成物を光学部材に用いる場合には、該組成物は、特に光透過性を有するものが有利である。

本発明においては、前記粘着剤組成物からなる層（以下、粘着剤層と略称することがある。）を基材の少なくとも片面に設けて、粘着シートとして使用することができる。基材としては、例えばグラシン紙、コート紙、キャストコート紙な

どの紙基材、これらの紙基材にポリエチレンなどの熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレンやポリメチルペンテンなどのポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、酢酸セルロース系フィルムなどのプラスチックフィルムや、これらを含む積層シートなどが挙げられ、粘着シートの用途により、適宜選択される。

この粘着シートは、被着体に粘着剤層を転写するための部材として用いることができるし、また該粘着シートを所望の被着体に貼着するための部材としても用いることができる。前者の用途に用いる場合には、基材に、通常シリコーン樹脂などの剥離剤が塗布される。この場合、基材の厚さとしては特に制限はないが、通常 $20\sim150\mu m$ 程度である。

後者の用途の場合、基材の種類及び厚さは、その用途に応じて適當なものが選定される。また、この場合、粘着剤層の上に、所望により、通常の剥離シートを設けることができる。

上記粘着シートにおいては、粘着剤層の厚さは、通常 $5\sim150\mu m$ 、好ましくは $10\sim90\mu m$ 程度である。

次に、本発明の粘着性光学部材は、光学部材の少なくとも片面に、前述の粘着剤組成物からなる層を設けたものである。

上記光学部材としては、TACフィルムを有する偏光板及び位相差板などを好ましく挙げることができる。上記偏光板としては、例えば液晶表示装置用、光量調整用、偏光干渉応用装置用、光学的欠陥検出器用などがある。

本発明の粘着性光学部材としては、特に液晶表示装置における液晶セル用の偏光板や位相差板に、前述の粘着剤組成物からなる層を設けたものが好適である。

【0017】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例で得られた光学部材の性能は、以下に示す方法に従って評価した。

〈光学部材の性能評価〉

100°C、Dryの高温条件で1000時間、及び80°C、90%RHの湿熱条件下で1000時間耐久試験を行い、下記の評価を行った。

(1) TACフィルムの耐加水分解性

目視によりTACフィルムの劣化状態（白濁、変色）を観察し、白濁や変色が認められないものを○、白濁や変色が認められるものを×として、耐加水分解性を評価した。

(2) 耐久性（粘着剤の耐劣化性）

目視により、粘着性光学部材のガラス板からの浮きや剥がれの有無を観察し、浮きや剥がれが認められないものを○、浮きや剥がれが認められるものを×として、耐久性を評価した。

(3) 明度差抑制効果

目視により、偏光板のエッジ周囲とその内側での明度差（額縁現象）を観察し、明度差による額縁現象が発現しないものを○、額縁現象が発現したものを×として、明度差抑制効果を評価した。

(4) 粘着剤の耐変色性

偏光板に粘着剤層を設け、これをガラス板に貼付し、100°C、Dry(100時間)、又は80°C、90%RH(1000時間)の条件下に置く前と後の色調の変化を、JIS K 7103に準じて色差計〔日本電色工業(株)製「SQ-2000」〕により、黄色度(b*)及び赤色度(a*)を測定して求め、以下の基準で耐変色性を評価した。

○：変化が0.5未満

△：変化が0.5以上、1.0未満

実施例1

重量平均分子量120万のアクリル酸エステル共重合体（アクリル酸ブチル単位97重量%、アクリル酸単位3重量%）100重量部、架橋剤としてトリメチロールプロパン（変性）トリレンジイソシアネート0.05重量部、ラジカル捕捉剤としてフェノール系酸化防止剤である2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.1重量部をトルエン200重量部に加えて粘着剤溶液を調製した。

次に、片面にシリコーン樹脂を塗布した厚さ38μmのポリエチレンテレフタ

レートフィルム〔リンテック社製、商品名：S P PET 38〕からなる剥離材のシリコーン樹脂塗布面上に、上記粘着剤溶液を塗布し、100°Cで1分間乾燥処理し、厚さ30μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

この粘着シートを、トリアセチルセルロースフィルム／ポリビニルアルコールフィルム／トリアセチルセルロースフィルムの3層積層体からなる偏光板の片面に、粘着剤層が接するように貼着したのち、常温で1週間エージングを行い、縦80mm、横150mmの粘着性光学部材を作製した。

次に、この粘着性光学部材の剥離材を剥がし、露出した粘着剤層を介して、液晶セル用ガラス板の両面に直交ニコルとなるように、それぞれ貼着した。

光学部材の性能評価結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1において、さらに二次酸化防止剤としてリン系酸化防止剤4,4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイト〔商品名「アデカスタブ1500」旭電化工業(株)製〕0.1重量部を添加した以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1において、さらに重量平均分子量4000のアクリル酸ブチル単独オリゴマー($M_w/M_n = 1.5$)25重量部及びリン系酸化防止剤「アデカスタブ1500」(前出)0.05重量部を添加した以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第1表に示す。

実施例4

実施例3において、リン系酸化防止剤「アデカスタブ1500」の代わりに、硫黄系酸化防止剤ジミリスチルチオジプロピオネート〔商品名「アデカスタブA-O-503A」旭電化工業(株)製〕0.05重量部を用いた以外は、実施例3と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1において、さらに重量平均分子量10000のアクリル酸ブチル単独オリゴマー($M_w/M_n = 1.6$)25重量部を添加し、かつ2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.1重量部の代わりに、フェノール系酸化防止剤「スミ

ライザー GS」〔住友化学工業(株)製〕 0.1重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 5において、フェノール系酸化防止剤「スミライザー GS」 0.1重量部の代わりに、アミン系光安定剤テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート〔商品名「アデカスタブ LA-57」旭電化工業(株)製〕 0.05重量部を用いた以外は、実施例 5 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

実施例 7

実施例 6において、さらに、リン系酸化防止剤ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト〔商品名「アデカスタブ PEP 36」旭電化工業(株)製〕 0.05重量部を添加した以外は、実施例 6 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

実施例 8

重量平均分子量 120 万のアクリル酸エステル共重合体(アクリル酸ブチル単位 96.9 重量%、アクリル酸単位 3 重量%、重合性フェノール系酸化防止剤「スミライザー GM」〔住友化学工業(株)製〕 单位 0.1 重量%) 100 重量部、重量平均分子量 10000 のアクリル酸ブチル単独オリゴマー 25 重量部、トリメチロールプロパン(変性)トリレンジイソシアネート 0.05 重量部及びリン系酸化防止剤「アデカスタブ 1500」(前出) 0.05 重量部を用い、実施例 1 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

実施例 9

実施例 1において、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール 0.1 重量部の代わりに、重合禁止剤のハイドロキノン 0.5 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 1において、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールを用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第 1 表に示す。

比較例2

実施例3において、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール及びリン系酸化防止剤「アデカスタブ1500」を用いなかつこと以外は、実施例3と同様な操作を行い、光学部材の性能を評価した。結果を第1表に示す。

【0018】

【表1】

第1表

	光学部材の性能評価			
	TACフィルム の耐加水分解性	耐久性	明度差抑制効果	粘着剤の耐変色性
実施例1	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	△
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	△
比較例1	×	×	○	○
比較例2	×	×	×	○

【0019】

実施例1～9のものは、TACフィルムの耐加水分解性、耐久性及び明度差抑制効果は、いずれも良好であり、また、実施例2～5及び実施例7～8の粘着剤の耐変色性は良好であった。また、実施例5は、フェノール系酸化防止剤の単独使用で、二次酸化防止剤を併用していないが、着色性の少ない特殊な酸化防止剤を用いているため、粘着剤の耐変色性は良好である。また、実施例8は、フェノール系酸化防止剤として、重合性酸化防止剤を用い、共重合により、アクリル酸エステル共重合体中に導入したものであり、性能の良好な光学部材を与えることができる。

これに対し、比較例1及び比較例2は、酸化防止剤が添加されておらず、TACフィルムの加水分解が発生して変色が認められ、粘着性光学部材の一部がガラス板から剥がれた。また、比較例2は、偏光板に明度差が生じた。

【0020】

【発明の効果】

本発明の粘着剤組成物は、可塑剤を加えなくとも良好な応力緩和性を付与し得る上、易加水分解性材料（基材や被着体など）に適用した場合、加水分解による劣化を抑制することができ、かつ粘着剤自体の劣化も抑制され、品質の良好な粘着性光学部材を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

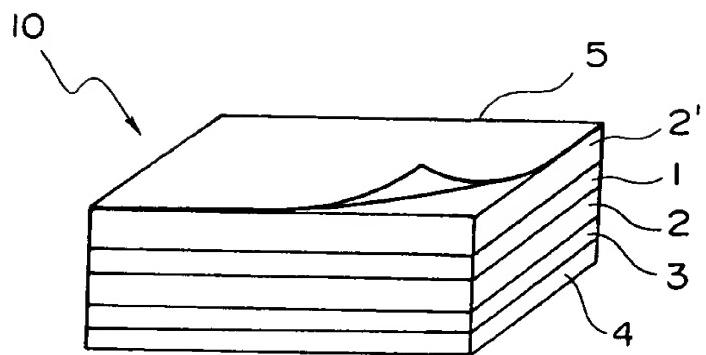
図1は、偏光板の1例の構成を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 ポリビニルアルコール系偏光子
- 2 TACフィルムI
- 2' TACフィルムII
- 3 粘着剤層
- 4 剥離シート
- 5 表面保護フィルム
- 10 偏光板

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

可塑剤を加えなくとも良好な応力緩和性を付与し得る上、易加水分解性の材料に適用した場合、加水分解による劣化を抑制することができ、かつ粘着剤自体の劣化も抑制されてなる粘着剤組成物、及びそれを用いた粘着性光学部材を提供する。

【解決手段】

(A) 重量平均分子量50万～250万の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体単独、又は(A')該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と重量平均分子量1000～10000の(メタ)アクリル酸エステル系オリゴマーとの重量比100：5～100：100の混合物と、(B)架橋剤と、(C)ラジカル捕捉剤と、場合により(D)二次酸化防止剤を含む粘着剤組成物、及び光学部材の少なくとも片面に上記粘着剤組成物からなる層を設けてなる粘着性光学部材である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000102980]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区本町23番23号
氏 名 リンテック株式会社